PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5:

A61K 7/032, 7/48, 7/06

A1 (43) Date de publication internationale: 5 septembre 1991 (05.09.91)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00142

(22) Date de dépôt international: 21 février 1991 (21.02.91)

(30) Données relatives à la priorité: 90/02578 ler mars 1990 (01.03.90) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ARRAUDEAU, Jean-Pierre [FR/FR]; 308, rue Lecourbe, F-75015 Paris (FR). PATRAUD, Jeanne [FR/FR]; Tour Palerme, 1216, boulevard Masséna, F-75013 Paris (FR). PIOT, Bertrand [FR/FR]; 8 bis, boulevard Pereire, F-75017 Paris (FR).

(74) Mandataire: MICHARDIERE. Bernard; Cabinet Peuscet, 68, rue d'Hauteville, F-75010 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet europeen), AU, BE (brevet europeen), CA, CH (brevet europeen), DE (brevet europeen). DK (brevet europeen), ES (brevet europeen), FR (brevet europeen), GB (brevet europeen), GR (brevet europeen), IT (brevet europeen), JP, LU (brevet europeen), NL (brevet europeen), SE (brevet europeen), US.

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: WATER RESISTANT COMPOSITION FOR COATING EYELASHES. AND PREPARATION METHOD THE-REFOR

(54) Titre: COMPOSITION RESISTANTE A l'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PRE-PARATION

(57) Abstract

The disclosed composition containing, in a manner known per se, at least one wax, at least one consistency agent and at least one volatile organic solvent and the optional conventional ingredients (fillers, pigments, vitamins, amino acids, etc..) is characterised in that it contains an aqueous solution of at least one hydrosoluble film-forming polymer (derivatives of keratin, chitine, chitosane, cellulose; acrylic polymers; polyvinylpyrrolidones and vinyl copolymers; natural polymers; ethylene polymers; oxyethylenated silicones, etc.). The particularity of this mascara is to obtain an increased resistance to water of the product by introducing an aqueous solution of hydrosoluble substances in an anhydrous formulation. The system contains no emulsifying agent and nevertheless allows a stable composition to be obtained containing approximately 10 % water in a completely hydrophobic medium

(57) Abrégé

Cette composition contenant, de façon connue, au moins une cire, au moins un agent de consistance et au moins un solvant organique volatil et les ingrédients éventuels classiques (charges, pigments, vitamines, acides amines, etc.) est caractérisée par le fait qu'elle contient une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble (dérivés de kératine, de chitine ou de chitosane, de cellulose; polymères acryliques; polyvinylpyrrolidones et copolymères vinyliques; polymères naturels; polymères de l'éthylène: silicones oxyéthylénées, etc.). L'originalité de ce mascara est d'obtenir une augmentation de la résistance à l'eau du produit par l'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles dans une formule anhydre. Le système ne contient pas d'émulsionnant et permet néanmoins d'avoir une composition stable contenant environ 10 % d'eau dans un milieu parfaitement hydrophobe.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

ATU BBE BF BG BJ BR CF CG CH CS DE OK	Autriche Australic Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Canada République Centralicaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Tchécoslovaquie Allemagne Dancmark	ES FI FR GA GB GR HU IT JP KP KR LI LK LU	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Guinée Grèce Hongric Italic Japon République populaire démocratique de Corée République de Corée Liechtenstein Sri Lanka Luxembourg Monaco	MG ML MN MR MW NL NO PL RO SE SN SU TD TG US	Madagascar Mali Mongolie Mauritanie Malawi Pays-Bas Norvège Pologne Roumanic Soudan Suède Sénégal Union soviétique Tchad Togo Etats-Unis d'Amérique
---------------------------------------	---	--	--	--	---

1

COMPOSITION RESISTANTE A L'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

La présente invention porte sur une composition cosmétique résistante à l'eau, pour le revêtement 5 des cils. Une telle composition, lorsqu'elle est destinée au maquillage des cils, contient généralement des pigments et est alors appelée "mascara"; dans le cas où elle ne comporte pas de pigments, elle constitue simplement une base de maquillage des cils ou une 10 base traitante pour les cils. La présente invention porte également sur un procédé de préparation de cette nouvelle composition.

Les mascaras résistants à l'eau, qui actuellement sur le marché, sont des produits anhydres non-aqueux. solvants organiques de base 15 à de ces mascaras est majeur L'inconvénient médiocre propriété d'allongement, inférieure, dans tous les cas, à celle des mascaras non résistants à l'eau. Il existe aussi des mascaras résistants à l'eau se présentant sous la forme d'émulsions eau-dansl'huile ; cependant, leur résistance à l'eau n'est pas satisfaisante.

La société déposante a constaté, d'une façon tout à fait surprenante, que, lorsqu'on introduit, dans une composition de mascara résistante à l'eau anhydre typique, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble, il est d'augmenter de façon substantielle la résistance à l'eau du mascara, d'obtenir simultanément une composi-30 tion qui, bien que contenant de l'eau dans un milieu parfaitement hydrophobe, soit stable sans la présence d'un agent émulsionnant, et également d'obtenir un mascara ayant des propriétés cosmétiques supérieures à celles des mascaras résistants à l'eau connus à ce 35 jour, notamment du point de vue de la rapidité la facilité d'application, de de maquillage,

30

l'allongement et du recourbement des cils. Il faut du polymère filmogène l'addition l'absence d'eau ne permet pas d'améliorer les qualités mascara. La présence d'eau dans le polymère filmogène est donc nécessaire.

L'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles, ou d'eau, dans des produits cosmétiques normalement anhydres a déjà été décrite, en particulier dans la demande de brevet japonais n° 10 61/83110, mais il s'agit, dans ce cas, d'un produit cosmétique à usage cutané, en particulier d'un rouge à lèvres, dont le but est l'apport de substances hydratantes et le dépôt d'un film gras et humide sur les lèvres ; selon ce document, on disperse de l'eau ou une solution aqueuse d'une substance hydrosoluble, dans un rouge à lèvres ou une base de rouge à lèvres, en présence d'un ou de plusieurs agents dispersants choisis parmi le cholestérol, les phytostérols, les phospholipides et les saponines. La présence d'agents dispersants, tels que les stérols, est indispensable à la réalisation et à la stabilité de ces produits, car lesdits dispersants permettent d'incorporer la phase aqueuse dans la base anhydre.

composition été vérifié que la а IÌ les cils selon pour maquillage de cosmétique 25 l'invention est tout à fait réalisable en l'absence de stérols, lesquels peuvent être néanmoins présents dans la formule à de très faibles concentrations, l'intermédiaire de cires.

La présente invention a donc pour objet produit industriel nouveau que constitue une composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, 35 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène

3

hydrosoluble.

5

20

25

30

Le (ou les) polymère(s) filmogène(s) est (ou sont) choisi(s), notamment, dans le groupe formé par :

- les dérivés de kératine, tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques;
 - les dérivés de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques;
- les dérivés de cellulose, tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la
 méthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose,
 la carboxyméthylcellulose, ainsi que les
 dérivés quaternisés de la cellulose;
- 15 les polymères acryliques, tels que les polyacrylates et les polyméthacrylates, ainsi que les copolymères acryliques;
 - les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques, tels que le copolymère de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique;
 - les polymères naturels, tels que :
 - les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane et la gomme de karaya;
 - . les alginates et les carraghénates ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés;
 - les polymères de l'éthylène, tels que les polyéthylèneglycols; et
 - les silicones oxyéthylénées.

La concentration en polymère(s) filmogène(s)
hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise
notamment entre environ 0,1 et 55 % en poids de
35 matières actives, et la concentration en phase
aqueuse, par rapport au poids total de la composition,

est comprise notamment entre environ 1 et 35 % en poids.

La (ou les) cire(s) est (ou sont) choisie(s) les cires animales, végétales. parmi notamment 5 minérales, synthétiques et les fractions diverses cires naturelles, toutes ces cires ayant, en règle générale, un point de fusion compris entre 60 110°C, et une pénétration à l'aiguille, à 25°C, comprise entre environ 3 et 40, telle que mesurée 10 selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme française NFT 004. Le principe de la mesure de pénétration d'une aiguille selon ces deux normes consiste à mesurer la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle pénètre une aiguille normalisée 15 (pesant 2,5 g, placée dans un porte-aiguille pesant 47,5 g, soit au total, 50 g), placée sur la cire pendant 5 secondes.

Parmi les cires animales que l'on peut on peut citer entre autres les cires utiliser, 20 d'abeille, les cires de lanoline et les d'insecte de Chine. Parmi les cires végétales, on peut citer, entre autres, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricurry, les cires de fibres de liège, les cires de canne à sucre et les cires du Japon. 25 Parmi les cires minérales, on peut citer, en particulier, les paraffines, les cires microcristallines, les cires de lignite (Montan wachs) et les ozokérites. Parmi les cires synthétiques, on peut citer, en particulier, les cires de polyéthylène, les cires obtenues 30 par la synthèse de Fischer et Tropsch, et polymères cireux ainsi que leurs esters. Toutes ces cires sont bien connues de l'homme du métier.

De préférence, la (ou les) cire(s)
utilisée(s) selon l'invention est (ou sont) solide(s)
35 et rigide(s) à une température inférieure à 50°C. De
plus, la concentration en cire(s), par rapport au

5

poids total de la composition, est comprise notamment entre environ 2 et 40 % en poids.

Le (ou les) agent(s) de consistance est (ou sont) choisi(s) notamment dans le groupe formé par les argiles modifiées organiquement, telles que les montmorillonites et les dérivés d'hectorite, par exemple, la bentonite. La concentration en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 5 et 15 % en poids.

solvant(s) organique(s) les) (ou Le volatil(s) est (ou sont) choisi(s) notamment dans le l'isoparaffine, l'essence groupe formé par térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthy-15 lique, le white spirit et les dérivés de silicone volatils ; la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 35 et 50 % en poids.

composition ailleurs, la 20 Par l'invention peut également contenir jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge. Les charges sont essentiellement destinées à augmenter les caractéristiques de 25 couvrance du produit et sont notamment les poudres utilisées les produits habituellement dans cosmétiques, telles que le talc, l'amidon, le kaolin et les polyamides.

La composition selon l'invention peut égale30 ment contenir au moins un pigment, dans une proportion
pouvant aller jusqu'à 20 % en poids par rapport au
poids total de la composition, suivant la coloration
et l'intensité de la coloration que l'on cherche à
obtenir. On peut cependant, comme indiqué ci-dessus,
35 envisager de réaliser une composition sans pigments,
laquelle constitue alors une base de maquillage des

cils ou une base traitante résistante à l'eau, pour les cils.

Les pigments utilisables sont choisis notamment parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

Parmi les pigments minéraux, on peut citer, à titre d'exemples :

- le dioxyde de titane (rutile ou anatase), éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence CI 77891;
 - les oxydes de fer noir, jaune, rouge et brun, codifiés sous les références CI 77499, 77492, 77491;
- le violet de manganèse (CI 77742);
 - le bleu outremer (CI 77007);
 - l'oxyde de chrome (CI 77288);
 - l'hydrate de chrome (CI 77289); et
 - le bleu ferrique (CI 77510).
- parmi les pigments organiques, on peut citer, en particulier les pigments certifiés aux Etats-Unis d'Amérique par la FOOD & DRUG ADMINISTRA-TION sous les dénominations :

5 (CI 45370);

```
n° 19 (CI 45170);
         - D & C red
                         n° 9 (CI 15585);
         - D & C red
25
                        n° 30 (CI 73360);
         - D & C red
                             3 (CI 45430);
         - D & C red
                         n° 21 (CI 45380);
         - D & C red
                         n° 27 (CI 45410);
         - D & C red
                         n° 13 (CI 15630);
         - D & C red
30
                            7 (CI 15850 - 1);
                         n^{\circ}
         - D & C red
                             6 (CI 15850 - 2);
         - D & C red
                         n° 36 (CI 12085);
         - D & C red
                         n° 10 (CI 45425);
         - D & C orange
                             4 (CI 15510);
                         n°
         - D & C orange
35
```

n°

- D & C orange

7

- D & C yellow n° 6 (CI 15985);
- D & C yellow n° 5 (CI 19140);

ainsi que :

5

15

20

- le noir de carbone (CI 77266); et
- les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis notamment parmi :

- les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth; et
 - les pigments nacrés colorés, tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique, ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth;
 - les pigments enrobés tels que ceux obtenus à partir des pigments listés ci-dessus et dont la surface a été traitée par diverses substances comme, par exemple, des acides aminés, des silicones, des sels métalliques ou du collagène.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, en plus des composants mentionnés précédemment, des ingrédients utilisés de façon classique dans les compositions de maquillage pour les cils, et choisis notamment parmi les adoucissants, les conservateurs, les séquestrants, les parfums, les épaississants, les huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou acidifiants, et les agents reconnus pour leur action bénéfique sur les cils, tels que les vitamines ou les acides aminés.

La présente invention a également pour objet 35 un procédé de préparation d'une composition résistante à l'eau pour le revêtement des cils, telle qu'elle a

PCT/FR91/00142

été définie ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles;
- dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s);

10 et

15

5

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant, la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

Pour mieux faire comprendre l'objet l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre. Les exemples 1 à 9 20 sont des exemples de formulation de différents maspréparés conformément au mode sont opératoire général défini ci-dessus. Ces mascaras, ne contenant pas d'émulsionnant, stables; ils ont été appliqués sur des cils par des 25 utilisatrices et ils ont tous donné satisfaction. Les exemples 10 à 12 décrivent des tests comparatifs et les résultats entre des mascaras de l'invention et un mascara classique résistant à l'eau, la différence étant la présence, dans les premiers, d'une solution aqueuse de polymère filmogène hydrosoluble.

Exemple 1:

	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine 45	g
	Montmorillonite 8	g
	Panthénol 3	g
5	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu	
	sous la dénomination "KYTAMER PC" par la	
	société "AMERCHOL" 3	g
	Eau 7	g
	Conservateurs qs	
10	Exemple 2:	
	On prépare un mascara résistant à l'eau fo	r-
	mulé comme suit :	
	Cire de Carnauba 12	g
	Alcool de lanoline	g
15	Amidon 2	g
	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine 45	g
	Montmorillonite 8	9
	Hydrolysat de kératine vendu sous la	
20	dénomination "KERASOL" par la société	
	"CRODA CHEMICALS" 2,5	
	Eau 10,5	g
	Conservateurs qs	
	Exemple 3:	
25	On prépare un mascara résistant à l'eau fo	r-
	mulé comme suit :	
	Cire d'abeille naturelle 12	g
	Paraffine 15	g
	Amidon 2	g
30	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine 45	g
	Montmorillonite 8	g
	Cystéine 0,5	
	Hydroxyproline 0,5	g
35	Copolymère méthochlorure de vinylimidazolinium/	
	pyrrolidone vinylique (rapport en poids : 30/70),	

	vendu sous la dénomination "LUVIQUAT FC 370" par		
	la société "BASF"	4	g
	Eau	8	g
	Conservateurs	qs	
_			
5.	Exemple 4 : On prépare un mascara résistant à l'ea	u for	-
	mulé comme suit : Paraffine	12	g
	Alcool de lanoline	15	g
	Alcool de lanoline	2	g
10	Talc	5	g
	Ovyde de fer	_	g
	Isoparaffine	8.	g
	Montmorillonite	٥,	9
	Copolymère acrylamide/chlorure de diméthyl		
15	diallylammonium en solution dans l'eau, à		
	7 % de matières sèches, vendu sous la		
	dénomination "MERQUAT 550" par la société	2	·g
	"MERCK"		g
	Eau	11	9
20	Conservateurs	ďъ	
	Exemple 5:	£a	_
	On prépare un mascara résistant à l'ea	au 10	_ _
	mulé comme suit :	10	~
	Cire d'abeille modifiée	10	g
25	Paraffine	10 .	g
	Amidon	2	g
	Oxyde de fer	7	g
	Isoparaffine	50	g
	Montmorillonite	8	g
30	Hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyl		
	diméthyl ammonium, vendu sous la dénomination		
	"CELOUAT L200" par la société		
	"NATIONAL STARCH"	1,5	g
	Eau	11,5	g

	Exemple 6:	
	On prépare un mascara résistant à l'eau f	or-
	mulé comme suit :	
	Cire d'abeille naturelle 10	g
5	Paraffine 6	g
	Ozokérite 6	g
	Talc 2	g
	Oxyde de fer 5	g
	Montmorillonite 8	g
10	Isoparaffine 50	g
	Copolymère de pyrrolidone vinylique/acétate	
	de vinyle, vendu sous la dénomination	
	"PVP/VA W-735" par la société "GAF CORP." 3	g
	Eau 10	g
15	Conservateurs qs	
	Exemple 7:	
	On prépare un mascara résistant à l'eau f	or-
	mulé comme suit :	
	Cire de paraffine 10	g
20	Alcool de lanoline 13	g
	Amidon 2	g
	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine 41,	5 g
	Montmorillonite 8	g
25	Panthénol 5	g
	Gomme arabique 8,	5 g
	Eau 7	g
	Conservateurs qs	
	Exemple 8 :	
30	On prépare un mascara résistant à l'eau f	or-
	mulé comme suit :	
	Cire de paraffine 12	g
	Acide stéarique	g
	Amidon 1	g
35	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine	5 g

	Montmorillonite	10	g
	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu so	us	
	la dénomination "KYTAMER PC" par la société		
	"AMERCHOL"	1,5	g
5	Eau	9	g
5	Conservateurs	qs	
	Conservateurs		
	Exemple 9:		
,	On prépare un mascara résistant à l'ea	u for	-
10	mulé comme suit :		
10	Cire de paraffine	12	g
	Acide oléique	12	g
	Huile végétale	6.	g
	Amidon	1	g
15	Oxyde de fer	5	g
13	Isoparaffine	41	g
	Montmorillonite	10	g
	Hydroxyproline	0,5	g
	Cystéine	0,5	g
20	Hydroxypropylméthylcellulose vendue sous la		
20	dénomination "METHOCEL E" par la société		
	"DOW CHEMICAL"	2	ç
	Eau	10	ç
	Conservateurs	qв	
25	·		
25	On prépare un mascara résistant à l'ea	au for	
	mulé comme suit :		
	Cire d'abeilles naturelle	12	ç
	Paraffine	10	ç
20	Cire de Carnauba	7	ç
30	Amidon	2	Ç
	Oxyde de fer	5	Ç
	Isoparaffine	47,8	Ç
	Montmorillonite	7,5	
o -	Glutamate de chitosane vendu sous	•	•
35	la dénomination "SEA CURE 110"		
	19 Genomination Sev Cover 110		

	par la société "PROTAN" 0,7 g
	Eau 8 g
	Conservateurs qs
	<pre>Exemple 11 : (Comparatif)</pre>
5	On a demandé à 86 utilisatrices de tester
	successivement les deux mascaras suivants,
	l'applicateur étant identique :
	1) Mascara A : mascara classique résistant à
	l'eau, ayant la formulation suivante :
10	Cire de Carnauba 13,8 g
	Alcool de lanoline 17,2 g
	Amidon 2,3 g
	Oxyde de fer 5,7 g
-	Isoparaffine 51,8 g
15	Montmorillonite 9,2 g
	2) Mascara B : mascara selon l'invention
	correspondant à la formulation du mascara "A"
	où l'on a ajouté 10 % en poids, d'une solution
	aqueuse (à 13 % en poids de matières sèches)
20	d'un hydrolysat de kératine vendu sous la
	dénomination "KERASOL" par la société
	"CRODA CHEMICALS".
	On leur a ensuite demandé de donner leur
	avis sur différents paramètres, et de noter sur 10 ces
25	deux mascaras, critère par critère, et globalement.
	Les avis exprimés en pourcentage et les notes ainsi

données figurent dans le Tableau ci-après :

Paramètres		Mascara A % des avis exprimés	Mascara B % des avis exprimés
Facilité d'application	Facile Assez facile Plutôt difficile Difficile	51 19 17 13	71 14 14 1
•	Note moyenne/10	6,36	7,40
Charge	Bonne Trop importante Insuffisante Irrégulière		61 22 15 2
	Note moyenne/10	6,03	7,06
Allongement	Bon Assez bon Insuffisant "Inexistant"	46 21 22 11	64 20 12 4
	Note moyenne/10	6,42	7,45
Bon Recourbement Moyen Insuffisant		44 36 20	63 28 9
	Note moyenne/10	6,30	7,34

15

Ce tableau montre que le mascara B est au total nettement préféré au mascara A.

Exemple 12 : (Comparatif)

On compare la rémanence à l'eau de 5 différents mascaras.

Le test effectué est basé sur le fait que l'énergie des ultrasons transmise par l'eau engendre, sur le cil maquillé, des cavitations qui ont pour effet de le nettoyer. L'intéret de cette technique, par rapport à l'action d'un courant d'eau sur le cil, réside dans sa rapidité.

Le mode opératoire général est le suivant : 5 cils humains d'une même personne sont fixés par leur racine à une plaque de carton. Les cils sont maquillés 15 manuellement avec un mascara et ils sont mis à sécher pendant 15 minutes. Ensuite, ils sont immergés dans une cuve remplie d'eau et soumis aux ultrasons pendant 5 minutes, puis pendant 7 autres minutes. graphies sont prises avant le maquillage, juste avant 20 l'immersion et au bout des 10 minutes d'immersion. étude clichés suivi d'une agrandissement des planimétrique permet, par comparaison, de connaître la perte du mascara au bout de 10 minutes.

On soumet à ce test les mascaras A et B tels 25 que définis à l'exemple 10, et un mascara C (selon l'invention), dans lequel la solution d'hydrolysat de kératine à 13 % en poids de matières sèches du mascara B est remplacée par une solution aqueuse à 3 % sèches d'un copolymère matières poids de 30 (hydroxyéthylcellulose quaternisée/polymère acrylique) (rapport pondéral 1/5). On mesure le pourcentage P de perte de mascara sur des cils immergés dans une cuve à ultrasons pendant 10 minutes suivant la procédure expérimentale ci-dessus définie. Les résultats sont 35 consignés dans le tableau ci-après :

Mascara	P
A	45
B	23
C	18

5

Les pourcentages de perte au bout de 10 minutes montrent de très bonnes caractéristiques de résistance à l'eau pour les mascaras B et C selon l'invention. On suppose que les polymères hydrosolubles et filmogènes incorporés, conformément à l'invention, plastifient la structure du mascara et augmentent sa rémanence à l'eau.

Exemple 13 : (Comparatif)

La comparaison des photographies en microscopie électronique de cils enrobés des mascaras A et
B, tels que définis à l'exemple 10, montre, avec le
mascara B selon l'invention, un gainage du cil après
maquillage plus homogène et plus régulier qu'avec le
mascara A.

20 EXEMPLE 14 : (Comparatif)

On a préparé deux mascaras D et E contenant comme polymère filmogène du pyrrolidone carboxylate de chitosonium vendu sous la dénomination "KYTAMER PC" par la société "AMERCHOL" dans le mascara D, le polymère étant introduit sous forme de solution dans l'eau et le mascara E sous forme anhydre.

Ces deux mascaras ont la composition suivante:

PCT/FR91/00142

	Constituants	D	E
	Cire de paraffine Acide stéarique	22,0	24,20 3,30 1,1
5	Amidon Oxyde de fer	1,0 5,0	5,5
	Isoparaffine Montmorillonite Pyrrolidone carboxylate de chitosonium vendu	48,50 10,0	53,50 10,9
10	sous la dénomination "KYTAMER PC" par la		
	société "AMERCHOL" Eau	1,50 9,00	1,50

La comparaison de photographies au microscope d'une couche de mascara D et de mascara E montre
que le mascara D est une pâte souple homogène, tandis
que le mascara E est hétérogène et présente des grains
durs de polymère filmogène non solubilisé.

PCT/FR91/00142

20

18 REVENDICATIONS

- 1 Composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.
- 2 Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le (ou les) polymère(s)

 10 filmogène(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les dérivés de kératine; les dérivés de chitine ou de chitosane, anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques; les dérivés de cellulose; les polymères et copolymères acryliques; les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques; les polymères naturels; les polymères de l'éthylène; et les silicones oxyéthylénées.
 - 3 Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la concentration en polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise entre 0,1 et 55 % en poids de matières actives.
- 4 Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme 1 à 25 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.
- 5 Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la (ou les) 30 cire(s) est (sont) choisie(s) dans le groupe formé par les cires animales, végétales, minérales, synthétiques, et les fractions diverses de cires naturelles, toutes ces cires ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à 1'aiguille, à 25°C, comprise entre 3 et 40, telle que mesurée selon les normes ASTM D5 ou NFT 004.

WO 91/12793

- 6 Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la (ou les) cire(s) est (ou sont) solide(s) et rigide(s) à une température inférieure à 50°C.
- 7 Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la concentration en cire(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 2 et 40 % en poids.
- 8 Composition selon l'une des revendications 10 1 à 7, caractérisée par le fait que l' (les) agent(s) de consistance est (sont) choisi(s) dans le groupe formé par les argiles modifiées organiquement.
- 9 Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la concentration 15 en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise entre 5 et 15 % en poids.
- 10 Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le (ou les) 20 solvant(s) organique(s) volatil(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par l'isoparaffine, l'essence de térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, le white spirit et les dérivés de silicone volatils.
- 11 Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 35 et 50 % en poids.
- 12 Composition selon l'une des revendications l à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge pulvérulente choisie dans le groupe formé par le talc, l'amidon, le 35 kaolin et les polyamides.
 - 13 Composition selon l'une des revendications

1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un pigment choisi dans le groupe formé par les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

14 - Composition selon l'une des revendications 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif classique dans les compositions 10 maquillage pour les cils, choisi dans le groupe formé conservateurs, adoucissants, les par les épaississants, les les parfums, séquestrants, huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou 15 acidifiants, les vitamines et les acides aminés.

15 - Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles;
 - dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s);

et

20

25

30

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT International Application No PCT/FR 91/00142

		michael Apparent			
I. CLASS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classifi	cation symbols apply, Indicate all) 4			
According	to International Patent Classification (IPC) or to both Natio				
Int.	Cl. 5 A 61 K 7/032, A 61 K	7/48, A 61 K 7/06			
II. FIELD	S SEARCHED				
	Minimum Document	tation Searched 7			
Classificati	on System C	Classification Symbols			
	C1. 5 A 61 K				
Int.	CI. A OI V				
	Documentation Searched other th	nan Minimum Documentation are Included in the Fields Searched *			
	to the Extent that such Documents	are included in the Field Continue			
	•				
		·			
	TO DE DELEVANTA				
	JMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of Document, 11 with indication, where appr	opriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13		
ategory *	1				
х	GB,A,2216797 (L'OREAL) 18	October 1989	1-5,7-11		
	see page 1, line 1 - p	page 11, line 28;	1		
	example 1				
	0104001 /T10DERT\ 15	Fobruary 1984	1-5,7-11		
X	GB,A,2124081 (L'OREAL) 15 see the whole document	. Lepingia 1904	1 27,		
	see the whole document	•	1		
x	FR,A,2528699 (L'OREAL) 23	December 1983	1-5,7-11		
Λ	see page 1, line 3 - p	page 24, line 30;	l :		
	example 7; claims 1-5		: i		
			1-5,7-11		
Х	WPI, File Supplier, AN = 8	33-829918,	1-3,7-11		
	Derwent Publications I & JP,A,58180412 (KOBAY	ACHT KOSET K.K.)	•		
	21 October 1983	TABLE RODEL ROOM,			
	see the abstract		1		
Х	GB,A,2167301 (L'OREAL) 29	May 1986	1-5,7-11		
	see page 1, line 1 - p	page 4, line 39;			
	example 2				
		-			
			ļ		
			<u>i</u>		
• Speci	al categories of cited documents: 10	"T" later document published after or priority date and not in conf			
CO	cument defining the general state of the art which is not nsidered to be of particular relevance	cited to understand the princip	le or theory underlying to		
"E" eat	rlier document but published on or after the international ng date	"X" document of particular relevant cannot be considered novel o	nce; the claimed invention r cannot be considered		
		involve an inventive step	nce: the claimed invention		
cita	ich is cited to establish the publication date of another ation or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve	an inventive step when the		
citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" document recombined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art					
"P" do	cument published prior to the international filing date but er than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same	patent family		
	rFFICATION ne Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International S	earch Report		
JOILE OF IT					
	18 April 1991 (18.04.91) 30 May 1991 (30.05.91)				
	April 1991 (18.04.91)				
18 2	April 1991 (18.04.91) nal Searching Authority	Signature of Authorized Officer			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9100142 SA 45482

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/05/91

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report.	Publication date		Patent family member(s)	
GB-A- 2216797	18-10-89	AU-A- BE-A- DE-A- FR-A- JP-A- NL-A-	3249689 1001765 3911197 2629713 2204405 8900858	12-10-89 27-02-90 26-10-89 13-10-89 14-08-90 01-11-89
GB-A- 2124081	15-02-84	CA-A-	1204061	06-05-86
FR-A- 2528699	23-12-83	LU-A- AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- GB-A,B JP-A- NL-A- US-A-	84210 559588 1586183 897050 1208832 658186 3321650 2123290 59007107 8302171 4871536	07-03-84 12-03-87 22-12-83 15-12-83 29-07-86 31-10-86 22-12-83 01-02-84 14-01-84 16-01-84 03-10-89
GB-A- 2167301	29-05-86	FR-A- AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A, C JP-C- JP-B- JP-A- NL-A-	2573305 578767 5026685 903669- 1253083 666615 3541008 1585861 2012923 61171412 8503200	23-05-86 03-11-88 29-05-86 20-05-86 25-04-89 15-08-88 22-05-86 31-10-90 30-03-90 02-08-86 16-06-86

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 91/00142

	1. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) 7				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
CIB ⁵ : A 61 K 7/032, A 61 K 7/48, A 61 K 7/06					
II. DOMA	INES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ				
	Documentation mi	nimale consultée *			
Système d	e classification	Symboles de classification			
С1В ⁵	A 61 K				
	Documentation consultée autre que la d oû de tels documents font partie des don				
III. DOCU	MENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS 10				
Catégorie *	ldentification des documents cités, ¹¹ ave des passages pertine	c indication, si nécessaire. ints ¹²	Nº des revendications visées 13		
х	GB, A, 2216797 (L'OREAL) 18 octobre 1989	11 ligno 20	1-5,7-11		
x	voir page 1, ligne 1 - exemple 1 GB, A, 2124081 (L'OREAL)	- page II, IIgne 28;	1-5,7-11		
^	15 février 1984 voir le document en er	ntier	3,, 11		
х	FR, A, 2528699 (L'OREAL) 23 décembre 1983 voir page 1, ligne 3 - exemple 7; revendicati		1-5,7-11		
х	WPI, File Supplier, AN = 8 Derwent Publications I & JP, A, 58180412 (KOF 21 octobre 1983 voir le résumé	td, (Londres, GB),	1-5,7-11		
		./.			
Catégories spéciales de documents cités: 11 « A > document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E > document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L > document pouvant jeter un doute sur une revendication de prionté ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « C > document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P > document publié avant la date de dépôt International, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée ne pour des documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du mêtier.					
	FICATION	Date d'avaddition du conserve de	recherche international-		
Date à laqu achevés	uelle la recherche internationale a été effectivement 18 avril 1991	Date d'expédition du present rapport de 3 (05. 91		
Administra	tion chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé			
i .	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS Danielle van der Haas				

III. DOCU	(SUITE DES RENSEIGNEMEN JMENTS CONSIDÉRÉS COUME PERTINENTS DEUXIÈME FEUILLE)	
Categorie *	identification des documents crés, avec indication, si necessaire, des passages pertinents	Nº oes revendications visées
х	GB, A, 2167301 (L'OREAL) 29 mai 1986 voir page 1, ligne 1 - page 4, ligne 39 exemple 2	1-5,7-11
		·
·		
İ		
	·	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100142 SA 45482

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22/05/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2216797		AU-A- 3249689 BE-A- 1001765 DE-A- 3911197 FR-A- 2629713 JP-A- 2204405 NL-A- 8900858	12-10-89 27-02-90 26-10-89 13-10-89 14-08-90 01-11-89
GB-A- 2124081	15-02-84	CA-A- 1204061	06-05-86
FR-A- 2528699	23-12-83	LU-A- 84210 AU-B- 559588 AU-A- 1586183 BE-A- 897050 CA-A- 1208832 CH-A- 658186 DE-A- 3321650 GB-A,B 2123290 JP-A- 59007107 NL-A- 8302171 US-A- 4871536	07-03-84 12-03-87 22-12-83 15-12-83 29-07-86 31-10-86 22-12-83 01-02-84 14-01-84 16-01-84 03-10-89
GB-A- 2167301	29-05 - 86	FR-A- 2573305 AU-B- 578767 AU-A- 5026685 BE-A- 903669 CA-A- 1253083 CH-A- 666615 DE-A,C 3541008 JP-C- 1585861 JP-B- 2012923 JP-A- 61171412 NL-A- 8503200	23-05-86 03-11-88 29-05-86 20-05-86 25-04-89 15-08-88 22-05-86 31-10-90 30-03-90 02-08-86 16-06-86

FPO PORM POATS